

NONAQUEOUS ELECTROLYTIC BATTERY

Patent Number: JP8335465

Publication date: 1996-12-17

Inventor(s): FUJITA SHIGERU; ADACHI MOMOE

Applicant(s):: SONY CORP

Requested Patent: JP8335465

Application Number: JP19960099161 19960327

Priority Number(s):

IPC Classification: H01M10/40

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To enhance the storage stability and cycle characteristic of a battery by using an electrolyte with high conductivity, high thermal stability, and high oxidation stability.

CONSTITUTION: LiC(R<1> SO₂)(R<2> SO₂)(R<3> SO₂) represented by LiC(CF₃ SO₂)₃ , LiN(R<4> SO₂)(R<5> SO₂) represented by LiN(CF₃ SO₂)₂ , or LiR<6> SO₃ represented by LiCF₃ SO₃ wherein R<1> , R<2> , R<3> , R<4> , R<5> , and R<6> independently show C_n X_{2n+1} (n is 1-8, X is a hydrogen atom or a halogen atom.)} and LiPF₆ , LiBF₄ , LiClO₄ , or LiAsF₆ are jointly used as the electrolyte of a nonaqueous electrolyte. The cycle characteristic and storage stability of a battery are enhanced.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-335465

(43)公開日 平成8年(1996)12月17日

(51)Int.Cl.⁶
H 0 1 M 10/40

識別記号

府内整理番号

F I
H 0 1 M 10/40

技術表示箇所
A

審査請求 未請求 請求項の数31 FD (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平8-99161
(22)出願日 平成8年(1996)3月27日
(31)優先権主張番号 特願平7-100797
(32)優先日 平7(1995)4月1日
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川6丁目7番35号
(72)発明者 藤田 茂
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内
(72)発明者 足立 百恵
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内
(74)代理人 弁理士 田治米 登 (外1名)

(54)【発明の名称】 非水電解液電池

(57)【要約】

【課題】 負極活性物質としてリチウムを用いた非水電解液電池において、その非水電解液中に特定の電解質を使用することにより、電池の保存安定性やサイクル特性を向上させる。

【解決手段】 リチウム、リチウム合金又はリチウムをドープ、脱ドープできる材料からなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解した非水電解液とを備える非水電解液電池において、電解質として、 $L_iC(R^1SO_2)(R^2SO_2)(R^3SO_2)$ 、 $L_iN(R^4SO_2)(R^5SO_2)$ 又は $L_iR^6SO_3$ {ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立的に $C_{n}X_{2n+1}$ (n は1~8の数であり、Xは水素原子又はハロゲン原子である。) である。} と、 L_iPF_6 、 L_iBF_4 、 L_iClO_4 又は L_iAsF_6 とを併用する。特に、 $L_iC(CF_3SO_2)_3$ 、 $L_iN(CF_3SO_2)_2$ 又は $L_iCF_3SO_3$ と、 L_iPF_6 、 L_iBF_4 、 L_iClO_4 又は L_iAsF_6 とを併用する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム、リチウム合金又はリチウムをドープ、脱ドープできる材料からなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解した非水電解液とを備える非水電解液電池において、電解質が、 $\text{LiC}(\text{R}^1\text{SO}_2)(\text{R}^2\text{SO}_2)(\text{R}^3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{R}^4\text{SO}_2)(\text{R}^5\text{SO}_2)$ 又は LiR^6SO_3 （ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立的に CnX_{2n+1} （nは1～8の数であり、Xは水素原子又はハロゲン原子である。）である。）である。）と、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 又は LiAsF_6 とを含有することを特徴とする非水電解液電池。

【請求項2】 電解質が、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 又は LiCF_3SO_3 と、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 又は LiAsF_6 とを含有する請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項3】 電解質が、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ と、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 又は LiAsF_6 とを含有する請求項2記載の非水電解液電池。

【請求項4】 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ と LiPF_6 とのモル比が、1：9～9：1である請求項3記載の非水電解液電池。

【請求項5】 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ と LiPF_6 とのモル比が、3：7～7：3である請求項4記載の非水電解液電池。

【請求項6】 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ と LiBF_4 とのモル比が、90：10～10：90である請求項3記載の非水電解液電池。

【請求項7】 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ と LiBF_4 とのモル比が、60：40～10：90である請求項6記載の非水電解液電池。

【請求項8】 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ と LiClO_4 とのモル比が、90：10～10：90である請求項3記載の非水電解液電池。

【請求項9】 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ と LiClO_4 とのモル比が、60：40～10：90である請求項8記載の非水電解液電池。

【請求項10】 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ と LiAsF_6 とのモル比が、90：10～10：90である請求項3記載の非水電解液電池。

【請求項11】 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ と LiAsF_6 とのモル比が、60：40～10：90である請求項10記載の非水電解液電池。

【請求項12】 リチウムをドープ、脱ドープできる負極の材料が、炭素質材料からなる請求項3～11のいずれかに記載の非水電解液電池。

【請求項13】 正極活物質が、 Li_xMO_2 （式中、Mは1種以上の遷移金属を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。）を含有する請求項3～12のいずれかに記載の非水電解液電池。

【請求項14】 電解質が、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と、

2

LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 又は LiAsF_6 とを含有する請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項15】 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と LiPF_6 とのモル比が、1：9～9：1である請求項14記載の非水電解液電池。

【請求項16】 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と LiPF_6 とのモル比が、1：9～8：2である請求項15記載の非水電解液電池。

【請求項17】 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と LiBF_4 とのモル比が、60：40～5：95である請求項14記載の非水電解液電池。

【請求項18】 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と LiBF_4 とのモル比が、40：60～10：90である請求項17記載の非水電解液電池。

【請求項19】 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と LiClO_4 とのモル比が、60：40～10：90である請求項14記載の非水電解液電池。

【請求項20】 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と LiAsF_6 とのモル比が、60：40～10：90である請求項14記載の非水電解液電池。

【請求項21】 リチウムをドープ、脱ドープできる負極の材料が、炭素質材料からなる請求項14～20のいずれかに記載の非水電解液電池。

【請求項22】 正極活物質が、 Li_xMO_2 （式中、Mは1種以上の遷移金属を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。）を含有する請求項14～21のいずれかに記載の非水電解液電池。

【請求項23】 電解質が、 LiCF_3SO_3 と、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 又は LiAsF_6 とを含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項24】 LiCF_3SO_3 と LiPF_6 とのモル比が、70：30～10：90である請求項23記載の非水電解液電池。

【請求項25】 LiCF_3SO_3 と LiPF_6 とのモル比が、50：50～10：90である請求項24記載の非水電解液電池。

【請求項26】 LiCF_3SO_3 と LiBF_4 とのモル比が、60：40～10：90である請求項23記載の非水電解液電池。

【請求項27】 LiCF_3SO_3 と LiBF_4 とのモル比が、40：60～10：90である請求項26記載の非水電解液電池。

【請求項28】 LiCF_3SO_3 と LiClO_4 とのモル比が、60：40～10：90である請求項23記載の非水電解液電池。

【請求項29】 LiCF_3SO_3 と LiAsF_6 とのモル比が、60：40～10：90である請求項23記載の非水電解液電池。

【請求項30】 リチウムをドープ、脱ドープできる負極の材料が、炭素質材料からなる請求項23～29のい

3

ずれかに記載の非水電解液電池。

【請求項31】 正極活物質が、 L_iMO_2 (式中、Mは1種以上の遷移金属を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。) を含有する請求項23～30のいずれかに記載の非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、負極活物質としてリチウム、リチウム合金、炭素材料等を用いた非水電解液電池に関する。さらに詳しくは、特定の電解質を用いた非水電解液を使用することによりサイクル特性又は保存特性を向上させた非水電解液電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、カメラ一体型VTR、携帯電話、ラップトップコンピューター等のポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。そしてこれらの電子機器のポータブル電源として、電池、特に二次電池について、エネルギー密度を向上させるための研究開発が活発に進められている。中でも、リチウムイオン二次電池は、従来の水溶液系電解液二次電池である鉛電池、ニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られるため、期待度が大きくなっている。

【0003】 ところで、リチウムあるいはリチウムイオン電池に使用する電解液としては、炭酸プロピレン(PC)や炭酸ジエチル等の炭酸エスチル系非水溶媒に、電解質として L_iPF_6 を溶解させたものが、比較的導電率も高く、電位的にも安定である点から広く用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、 L_iPF_6 は、熱的安定性が満足できるものではなく、電池のサイクル特性や保存特性も低くなるという問題があった。これは、電解液中で L_iPF_6 の熱分解が僅かに生じた場合でも、電池のサイクル特性や保存特性を低下させる原因になるためと考えられる。これに対しては、電解液中の L_iPF_6 の濃度を下げることが考えられるが、この場合には導電率が低くなるという問題が生じる。

【0005】 L_iPF_6 の他に、電解質としては、従来より L_iBF_4 、 $L_iCF_3SO_3$ 、 L_iClO_4 、 L_iAsF_6 等も知られているが、 L_iBF_4 は熱安定性や酸化安定性は高いが導電率が低いという問題があった。また、 $L_iCF_3SO_3$ は熱的安定性は高いが、導電率が低く、酸化安定性も低く、4V以上の高い電圧で充電すると十分な放電容量が得られないという問題があった。また、 L_iClO_4 や L_iAsF_6 は導電率が高いがサイクル特性の点で問題があった。

【0006】 また、近年、 $L_iC(CF_3SO_2)_3$ (*Electrochimica Acta*, 37, p1551(1992)) や $L_iN(CF_3SO_2)_2$ (*J. Electrochem. Soc.*, 138, p2586(1991)) が、電解液

4

用溶媒に溶解させた場合に比較的高い導電率を示し、熱的安定性も高いことから電池用電解質として期待されている。しかし、これら $L_iC(CF_3SO_2)_3$ や $L_iN(CF_3SO_2)_2$ は酸化安定性に劣り、そのためにこれらを電池の電解液の電解質として用いた場合、4V以上の高い電圧で充放電すると十分なサイクル特性が得られないという問題があった。従って、これらの電解質を充電電圧が4Vを超えるリチウムイオン非水電解液二次電池の電解液に使用した場合、良好な導電率と良好なサイクル特性と保存特性とを同時に実現することができないというのが現状である。

【0007】 本発明は、このような従来技術の課題を解決しようとするものであり、負極活物質としてリチウム、リチウム合金、炭素材料等を用いた非水電解液電池において、高い導電率を示し、熱的安定性や酸化安定性に優れた電解質を使用することにより、電池の保存安定性やサイクル特性を向上させることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記の目的を達成するために銳意検討した結果、電解質として、それぞれ前述したような問題のある $L_iC(CF_3SO_2)_3$ に代表される $L_iC(R^1SO_2)(R^2SO_2)(R^3SO_2)$ 、 $L_iN(CF_3SO_2)_2$ に代表される $L_iN(R^1SO_2)(R^5SO_2)$ 又は $L_iCF_3SO_3$ に代表される $L_iR^6SO_3$ と、 L_iPF_6 、 L_iBF_4 、 L_iClO_4 又は L_iAsF_6 とを併用することにより、個々の電解質を単独で使用した場合のサイクル特性や保存安定性の低い方のレベルに制約されることなく、それらを単独で使用した場合に比して電池のサイクル特性や保存安定性が大きく向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】 即ち、本発明は、リチウム、リチウム合金又はリチウムをドープ、脱ドープできる材料からなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解した非水電解液とを備える非水電解液電池において、電解質が、 $L_iC(R^1SO_2)(R^2SO_2)(R^3SO_2)$ 、 $L_iN(R^1SO_2)(R^5SO_2)$ 又は $L_iR^6SO_3$ (ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立的に $CnX2n+1$ (n は1～8の数であり、Xは水素原子又はハロゲン原子である。))と、 L_iPF_6 、 L_iBF_4 、 L_iClO_4 又は L_iAsF_6 とを含有することを特徴とする非水電解液電池を提供する。

【0010】 特に、本発明は、その好ましい態様として電解質が、 $L_iC(CF_3SO_2)_3$ 、 $L_iN(CF_3SO_2)_2$ 又は $L_iCF_3SO_3$ と、 L_iPF_6 、 L_iBF_4 、 L_iClO_4 又は L_iAsF_6 とを含有する非水電解液電池を提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】 本発明の非水電解液電池は、電池の電解液を構成する電解質として、 $L_iC(R^1SO_2)(R^2SO_2)$

(R³SO₂)、LiN(R¹SO₂)(R⁵SO₂)又はLiR⁶SO₃ (ここで、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶はそれぞれ独立的にC_nX_{2n+1} (nは1~8の数、好ましくは1であり、Xは水素原子又はF、ClもしくはBr等のハロゲン原子、好ましくはFである。) である。) と、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄又はLiAsF₆とを併用する。好ましくは、LiC(CF₃SO₂)₃、LiN(CF₃SO₂)₂又はLiCF₃SO₃と、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄又はLiAsF₆とを併用する。

【0013】これらの電解質の使用割合は、電池のサイクル特性や保存安定性の向上効果を考慮すると、併用する電解質の種類により以下に示す範囲となる：LiC(CF₃SO₂)₃とLiPF₆とを併用する場合の両者のモル比は、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは3:7~7:3である；LiC(CF₃SO₂)₃とLiBF₄とを併用する場合の両者のモル比は、好ましくは9:0~10:10~10:90、より好ましくは60:40~10:90である；LiC(CF₃SO₂)₃とLiClO₄とを併用する場合の両者のモル比は、好ましくは90:1~10:90、より好ましくは60:40~10:90である；LiC(CF₃SO₂)₃とLiAsF₆とを併用する場合の両者のモル比は、好ましくは90:10~10:90、より好ましくは60:40~10:90である；LiN(CF₃SO₂)₂とLiPF₆とを併用する場合の両者のモル比は、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは1:9~8:2である；LiN(CF₃SO₂)₂とLiBF₄とを併用する場合のモル比は、好ましくは60:40~5:95、より好ましくは40:60~10:90である；LiN(CF₃SO₂)₂とLiClO₄とを併用する場合の両者のモル比は、好ましくは60:4~10:90である；LiN(CF₃SO₂)₂とLiAsF₆とを併用する場合の両者のモル比は、好ましくは60:40~10:90である；LiCF₃SO₃とLiPF₆とを併用する場合の両者のモル比は、好ましくは70:30~10:90、より好ましくは50:50~10:90である；LiCF₃SO₃とLiBF₄とを併用する場合の両者のモル比は、好ましくは60:40~10:90である；及びLiCF₃SO₃とLiAsF₆とを併用する場合の両者のモル比は、好ましくは60:40~10:90である。

【0014】電解液を調製するにあたり、このような電解質を溶解させる非水溶媒としては従来より非水電解液に使用されている種々の非水溶媒を使用することができ、例えば、炭酸プロピレン、炭酸エチレン等の環状炭酸エステルや、炭酸ジエチル等の鎖状炭酸エステル、ブロピオン酸メチルや酪酸メチル等のカルボン酸エステル、γ-ブチロラクトン、スルホラン、2-メチルテト

ラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類等を使用することができる。これらは単独で使用してもよく複数種を混合して使用してもよい。特に、酸化安定性の点からは、炭酸エステルを含めることが好ましい。

【0015】電解液における電解質濃度は、いずれの組み合わせの電解質の場合も通常0.5~2.0mol/lとすることが好ましい。

【0016】本発明の電池は、上述のような電解質を含む電解液を使用する以外は、従来のリチウムあるいはリチウマイオン電池と同様に構成することができ、この場合、一次電池としても二次電池としても構成することができる。

【0017】即ち、リチウム一次電池あるいはリチウム二次電池を構成する場合の負極材料としては、リチウム、リチウム合金又はリチウムをドープ、脱ドープできる材料を使用することができる。このような負極の構成材料のうちリチウムをドープ、脱ドープできる材料としては、例えば、(002)面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化炭素系材料や(002)面の面間隔が0.2340nm以下のグラファイト系材料等の炭素質材料を使用することができる。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭等の炭素質材料を使用することができる。その他、リチウムをドープ、脱ドープできる材料としては、ポリアセチレン、ポリビロール等のポリマー等を使用することもできる。また、負極の構成材料のうちリチウム合金としては、リチウムーアルミニウム合金等を使用することができる。

【0018】このような材料から負極を形成するに際しては、公知の接着材等を添加することができる。

【0019】正極は、目的とする電池の種類に応じて、金属酸化物、金属硫化物又は特定のポリマーを正極活性質として用いて構成することができる。例えば、リチウム一次電池を構成する場合、正極活性質としては、TiS₂、MnO₂、黒鉛、FeS₂等を使用することができる。また、リチウム二次電池を構成する場合、正極活性質としては、TiS₂、MoS₂、NbSe₂、V₂O₅等のリチウムを含有しない金属硫化物あるいは酸化物や、Li_xMO₂ (式中、Mは一種以上の遷移金属を表し、xは電池の充放電状態によって異なり、通常0.05≤x≤1.10である) を主体とするリチウム複合酸化物等を使用することができる。このリチウム複合酸化物を構成する遷移金属Mとしては、Co、Ni、Mn等が好ましい。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては、Li_xCoO₂、Li_xNiO₂、Li_xNi_{1-x}Co_{1-x}O₂ (式中、x、yは電池の充放電状態によって異なり、通常0<x<1、0.7<y<1.02である) 、Li_xM

50

n_2O_4 等をあげることができる。これらリチウム複合酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度的に優れた正極活物質となる。正極には、これらの正極活物質の複数種を混合して使用してもよい。また、以上のような正極活物質を使用して正極を形成するに際しては、公知の導電剤や結着材等を添加することができる。

【0020】本発明の電池は、電池形状については特に限定されることはない。円筒型、角型、コイン型、ボタン型等の種々の形状にすることができる。

【0021】以上説明したように、本発明の非水電解液電池においては、電解質として、 $LiC(R^1SO_2)(R^2SO_2)(R^3SO_2)$ 、 $LiN(R^1SO_2)(R^5SO_2)$ 又は LiR^6SO_3 （ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立的に C_nX2n+1 （nは1～8の数であり、Xは水素原子又はハロゲン原子である。））と、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 又は $LiAsF_6$ とを併用した非水電解液を使用する。好ましくは、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 又は $LiCF_3SO_3$ と、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 又は $LiAsF_6$ とを併用した非水電解液を使用する。従って、本発明の電池を二次電池として構成すると、それらの電解質を単独で非水溶媒に溶解させた電解液を使用した場合に比して、電池のサイクル特性や保存安定性を向上させることができる。また、本発明の電池を一次電池として構成すると、電池の保存安定性を向上させることができる。

【0022】

【実施例】以下、図1を参照しつつ、本発明を実施例及び比較例に基づいて具体的に説明する。ここで、図1は、実施例及び比較例で作製した円筒型非水電解液電池の断面図である。

【0023】実施例A 1

まず、負極1を次のように作製した。

【0024】出発原料に石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を10～20%導入することにより酸素架橋を行い、次いで不活性ガス気流中1000°Cで焼成し、ガラス状炭素に近い性質の難黒鉛化炭素材料を得た。得られた材料についてX線回折測定を行ったところ、(002)面の面間隔は3.76オングストロームであり、真比重は1.58g/cm³であった。この難黒鉛化炭素材料を粉碎し、平均粒径10μmの炭素材料粉末とし、この炭素材料粉末90重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)10重量部とを混合して負極合剤を調製し、さらにこれをN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。そして、このスラリーを負極集電体9である厚さ10μmの帯状の銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成型し、負極1を作製した。

【0025】一方、正極2を次のように作製した。

【0026】正極活物質($LiCoO_2$)を得るために、炭酸リチウムと炭酸コバルトとを0.5モル:1モルの比率で混合し、空気中900°Cで5時間焼成した。

次に、得られた $LiCoO_2$ 91重量部、導電剤としてグラファイト6重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)3重量部を混合して正極合剤を調製し、さらにこれをN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。そしてこのスラリーを正極集電体10である厚さ20μmのアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成型し、正極2を作製した。

【0027】得られた正極2、負極1及び厚さ25μmの微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ3を順次積層し、渦巻型に多数回巻回すことにより巻回体を作製した。

【0028】次に、ニッケルメッキを施した鉄製の電池缶5の底部に絶縁板4を挿入し、上記の巻回体を収納した。そして負極の集電をとるためにニッケル製の負極リード11の一端を負極1に圧着し、他端を電池缶5に溶接した。また、正極の集電をとるために、アルミニウム製の正極リード12の一端を正極2に取り付け、他端を電池内圧に応じて電流を遮断する電流遮断用薄板8を介して電池蓋7と電気的に接続した。

【0029】そして、この電池缶5の中に、炭酸プロピレン(PC)50容量%と炭酸ジエチル50容量%との混合溶媒中に、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 0.5mol/lと $LiPF_6$ 0.5mol/lとを溶解させた非水電解液を注入した。そして、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケット6を介して電池缶5をかしめることにより電池蓋7を固定し、直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液電池を作製した。

【0030】実施例A 2～A 7、比較例A 1～A 2

非水電解液中の電解質の濃度を表1のようにする以外は実施例A 1を繰り返し、円筒型非水電解液電池を作製した。

【0031】実施例A 8

非水電解液の溶媒として、炭酸エチレン(EC)50容量%と炭酸ジエチル50容量%との混合溶媒を使用し、負極の構成材料として、難黒鉛化炭素材料に代えてグラファイト(ロンザ社製、KS-75:(002)面の面間隔=0.3358nm)を使用した以外は実施例A 1を繰り返し、円筒型非水電解液電池を作製した。

【0032】比較例A 3

非水電解液の溶媒として、炭酸エチレン(EC)50容量%と炭酸ジエチル50容量%との混合溶媒を使用し、電解質として $LiPF_6$ 1.0mol/lを使用し、負極の構成材料として、難黒鉛化炭素材料に代えてグラファイト(ロンザ社製、KS-75:(002)面の面間隔=0.3358nm)を使用した以外は実施例A 1を繰り返し、円筒型非水電解液電池を作製した。

【0033】比較例A 4

非水電解液の溶媒として、炭酸エチレン(EC)50容

量%と炭酸ジエチル50容量%との混合溶媒を使用し、電解質としてLiC(CF₃SO₂)_{0.5}モル/1を用い、負極の構成材料として、難黒鉛化炭素材料に代えてグラファイト(ロンザ社製、KS-75: (002)面の面間隔=0.3358nm)を使用した以外は実施例A1を繰り返し、円筒型非水電解液電池を作製した。

【0034】(評価)実施例A1~A8及び比較例A1~A4の電池について、保存特性及びサイクル特性を次のようにして評価した。これらの結果を表1に示す。

【0035】(1)保存特性
各電池に対して、20℃、1Aの定電流定電圧充電を上限4.2Vまで行い、次に500mAの定電流放電を終止電圧2.5Vまで行い、このときの放電容量を保存前*

*容量として求めた。次に、60℃で1週間保存した後、同一条件で再度充放電を数サイクル行い、そのうち最も高い容量の値を保存後容量とした。そして放電容量維持率(%)を式により求めた。

【0036】

【数1】放電容量維持率(%)=(保存後容量/保存前容量)×100

【0037】(2)サイクル特性

上記(1)と同一の充放電条件で充放電を100サイクル行い、1サイクル目の放電容量を100とした場合の100サイクル目の放電容量維持率(%)を求めた。なお、初期容量は各電池ともほぼ等しい容量であった。

【0038】

【表1】

	電解質濃度(mol/l)		負極 材料	60℃保存後 放電容量 維持率(%)	100サイクル 放電容量 維持率(%)
	LiC(CF ₃ SO ₂) _{0.5}	LiPF ₆			
実施例A1	0.5	0.5	*1	92.0	95.1
実施例A2	0.1	0.9	*1	88.0	94.2
実施例A3	0.2	0.8	*1	90.2	94.6
実施例A4	0.3	0.7	*1	91.9	95.0
実施例A5	0.7	0.3	*1	91.8	94.9
実施例A6	0.8	0.2	*1	89.9	94.4
実施例A7	0.9	0.1	*1	87.7	93.5
比較例A1	—	1.0	*1	87.0	93.5
比較例A2	1.0	—	*1	87.7	86.9
実施例A8	0.5	0.5	*2	92.1	93.4
比較例A3	—	1.0	*2	88.4	90.6
比較例A4	1.0	—	*2	88.5	85.8

(注) *1 難黒鉛化炭素材料

*2 グラファイト

【0039】表1の結果から、電解質として、LiC(CF₃SO₂)_{0.5}とLiPF₆との双方を使用することにより、これらのうちいずれか一方を使用した場合に比して保存特性もサイクル特性も向上することがわかる。

【0040】また、LiC(CF₃SO₂)_{0.5}とLiPF₆とのモル比の好ましい範囲が1:9~9:1であり、より好ましい範囲が3:7~7:3であることがわかる。

【0041】実施例A9~A14、比較例A5
LiPF₆に代えて表2の配合比のLiBF₄を使用する以外は、実施例A1と同様に円筒型非水電解質電池を作製した。

【0042】実施例A15、比較例A6

LiPF₆に代えて表2の配合比のLiBF₄を使用する以外は、実施例A8と同様に円筒型非水電解質電池を作製した。

【0043】(評価)実施例A9~A15及び比較例A5~A6の電池について、実施例A1と同様に保存特性及びサイクル特性を評価した。これらの結果を表2に示す。

【0044】

【表2】

	電解質濃度(mol/l)		負極 材料	60℃保存後 放電容量 維持率(%)	100サイクル 放電容量 維持率(%)
	LiC(CF ₃ SO ₂) _{0.5}	LiBF ₄			
実施例A9	0.3	0.7	*1	92.3	94.1
実施例A10	0.1	0.9	*1	92.0	94.2

11

12

実施例A11	0.5	0.5	*1	91.6	94.6
実施例A12	0.6	0.4	*1	91.0	95.0
実施例A13	0.7	0.3	*1	90.2	94.9
実施例A14	0.9	0.1	*1	89.3	94.4
比較例A5	-	1.0	*1	89.0	91.2
比較例A2	1.0	-	*1	87.7	86.9
実施例A15	0.3	0.7	*2	90.1	91.5
比較例A6	-	1.0	*2	89.5	87.8
比較例A4	1.0	-	*2	88.5	85.8

(注) *1 難黒鉛化炭素材料

*2 グラファイト

【0045】表2の結果から、電解質として、LiC(CF₃SO₂)₃とLiBF₄との双方を使用することにより、これらのうちいずれか一方を使用した場合に比して保存特性もサイクル特性も向上することがわかる。

【0046】また、LiC(CF₃SO₂)₃とLiBF₄とのモル比の好ましい範囲が10:90~90:10であり、より好ましい範囲が10:90~60:40であることがわかる。

【0047】実施例A16~A21、比較例A7 *

* LiPF₆に代えて表3の配合比のLiAsF₆を使用する以外は、実施例A1と同様に円筒型非水電解質電池を作製した。

【0048】(評価) 実施例A16~A21及び比較例A7の電池について、実施例A1と同様に保存特性及びサイクル特性を評価した。これらの結果を表3に示す。

【0049】

20 【表3】

	電解質濃度(mol/l)		負極 材料	60°C保存後	100サイクル 放電容量 維持率(%)
	LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	LiAsF ₆		放電容量 維持率(%)	放電容量 維持率(%)
実施例A16	0.3	0.7	*1	91.5	94.2
実施例A17	0.1	0.9	*1	90.9	93.7
実施例A18	0.5	0.5	*1	90.7	94.0
実施例A19	0.6	0.4	*1	90.0	93.7
実施例A20	0.7	0.3	*1	89.0	92.9
実施例A21	0.9	0.1	*1	88.4	91.8
比較例A7	-	1.0	*1	87.0	91.9
比較例A2	1.0	-	*1	87.7	86.9

(注) *1 難黒鉛化炭素材料

【0050】表3の結果から、電解質として、LiC(CF₃SO₂)₃とLiAsF₆との双方を使用することにより、これらのうちいずれか一方を使用した場合に比して保存特性とサイクル特性とが向上することがわかる。

【0051】また、LiC(CF₃SO₂)₃とLiAsF₆とのモル比の好ましい範囲が10:90~90:10であり、より好ましい範囲が10:90~60:40であることがわかる。

【0052】実施例A22~A27、比較例A8

* LiPF₆に代えて表4の配合比のLiClO₄を使用する以外は、実施例A1と同様に円筒型非水電解質電池を作製した。

【0053】(評価) 実施例A22~A27及び比較例A8の電池について、実施例A1と同様に保存特性及びサイクル特性を評価した。これらの結果を表4に示す。

【0054】

【表4】

	電解質濃度(mol/l)		負極 材料	60°C保存後	100サイクル 放電容量 維持率(%)
	LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	LiClO ₄		放電容量 維持率(%)	放電容量 維持率(%)
実施例A22	0.3	0.7	*1	90.6	93.9
実施例A23	0.1	0.9	*1	90.1	93.6

13

実施例A24	0.5	0.5	*1	89.9	93.5
実施例A25	0.6	0.4	*1	89.3	93.0
実施例A26	0.7	0.3	*1	88.0	92.0
実施例A27	0.9	0.1	*1	87.4	91.5
比較例A8	-	1.0	*1	88.0	91.1
比較例A2	1.0	-	*1	87.7	86.9

14

(注) *1 難黒鉛化炭素材料

【0055】表4の結果から、電解質として、LiC(CF₃SO₂)₃とLiClO₄との双方を使用することにより、これらのうちいずれか一方を使用した場合に比して保存特性とサイクル特性とが向上することがわかる。

【0056】また、LiC(CF₃SO₂)₃とLiClO₄とのモル比の好ましい範囲が10:90~90:10であり、より好ましい範囲が10:90~60:40であることがわかる。

【0057】実施例B1

非水電解液の電解質として、LiN(CF₃SO₂)₂ 0.5mol/lとLiPF₆ 0.5mol/lを使用する以外は実施例A1を繰り返し、円筒型非水電解液電池を作製した。

【0058】この電池の保存特性とサイクル特性を上記*

*と同様にして求めた。この結果を表5に示す。

10 【0059】実施例B2

非水電解液の溶媒として、炭酸エチレン(EC)50容量%と炭酸ジエチル50容量%との混合溶媒を使用し、電解質としてLiN(CF₃SO₂)₂ 0.5mol/lとLiPF₆ 0.5mol/lとを使用し、負極の構成材料として、難黒鉛化炭素材料に代えてグラファイト(ロンザ社製、KS-75: (002)面の面間隔=0.358nm)を使用した以外は実施例B1を繰り返し、円筒型非水電解液電池を作製した。

【0060】この電池の保存特性とサイクル特性を上記と同様にして求めた。この結果を表5に示す。

20 【0061】

【表5】

	電解質濃度(mol/l)		負極 材料	60°C保存後 放電容量 維持率(%)	100サイクル 放電容量 維持率(%)
	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	LiPF ₆			
実施例B1	0.5	0.5	*1	92.2	94.3
比較例A1	-	1.0	*1	87.0	93.5
実施例B2	0.5	0.5	*2	92.9	93.0
比較例A3	-	1.0	*2	88.4	90.6

(注) *1 難黒鉛化炭素材料

*2 グラファイト

【0062】表5の結果から、電解質として、LiN(CF₃SO₂)₂とLiPF₆との双方を使用することにより、LiPF₆単独を使用した場合に比して保存特性もサイクル特性も向上することがわかる。

【0063】実施例B3~B6、比較例B1

非水電解液中の電解質の濃度を表6のようにする以外は実施例B1を繰り返し、円筒型非水電解液電池を作製した。そして、これらの電池に対して、20°C、1Aの定電流定電圧充電を上限電圧4.2Vまで行い、次に500mAの定電流放電を終止電圧2.5Vまで行い、このときの放電容量を求めた。この結果を図2に示す。なお、図2には、実施例B1の初期放電容量も併せて示した。

【0064】

【表6】

	電解質濃度(mol/l)	
	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	LiPF ₆
実施例B3	0.1	0.9
実施例B4	0.2	0.8
実施例B5	0.8	0.2
実施例B6	0.9	0.1
比較例B1	1.0	-

【0065】図2の結果から、電解質として、LiN(CF₃SO₂)₂単独を使用した場合(比較例B1)には、その酸化安定性が低いために放電容量を得られないが、LiN(CF₃SO₂)₂とLiPF₆との双方を使用することにより、大きな放電容量を得られることがわかる。この場合、LiN(CF₃SO₂)₂とLiPF₆のモル比を1:9~9:1とすることが好ましく、特に1:9~8:2とすることが好ましいことがわかる。

—460—

【0066】実施例B7

非水電解液の電解質として、LiN(CF₃SO₂)₂ 0.3 mol/lとLiBF₄ 0.7 mol/lとを使用する以外は実施例B1を繰り返し、円筒型非水電解液電池を作製した。

【0067】この電池の保存特性とサイクル特性を上記と同様にして求めた。この結果を表7に示す。

【0068】実施例B8

非水電解液の溶媒として、炭酸エチレン(EC)50容積%と炭酸ジエチル50容量%との混合溶媒を使用し、*10

*電解質としてLiN(CF₃SO₂)₂ 0.3 mol/lとLiBF₄ 0.7 mol/lとを使用し、負極の構成材料として、難黒鉛化炭素材料に代えてグラファイト(ロンザ社製、KS-75: (002)面の面間隔=0.3358 nm)を使用した以外は実施例B1を繰り返し、円筒型非水電解液電池を作製した。

【0069】この電池の保存特性とサイクル特性を上記と同様にして求めた。この結果を表7に示す。

【0070】

【表7】

	電解質濃度(mol/l)		負極	60°C保存後	100サイクル
	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	LiBF ₄	材料	放電容量	放電容量
				維持率(%)	維持率(%)
実施例B7	0.3	0.7	*1	92.8	93.8
比較例A5	-	1.0	*1	89.0	91.2
実施例B8	0.3	0.7	*2	92.9	91.5
比較例A6	-	1.0	*2	89.5	89.8

(注) *1 難黒鉛化炭素材料

*2 グラファイト

【0071】表7の結果から、電解質として、LiN(CF₃SO₂)₂とLiBF₄との双方を使用することにより、LiBF₄単独を使用した場合に比して保存特性もサイクル特性も向上することがわかる。

【0072】実施例B9～B15、比較例B1
非水電解液中の電解質の濃度を表8のようにする以外は実施例B1を繰り返し、円筒型非水電解液電池を作製した。そして、これらの電池に対して、20°C、1Aの定電流定電圧充電を上限電圧4.2Vまで行い、次に500mAの定電流放電を終止電圧2.5Vまで行い、このときの放電容量を求めた。この結果を図3に示す。なお、図3には、実施例B7の初期放電容量も併せて示した。

【0073】

【表8】

	電解質濃度(mol/l)	
	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	LiBF ₄
実施例B9	0.05	0.95
実施例B10	0.1	0.9
実施例B11	0.2	0.8
実施例B12	0.4	0.6
実施例B13	0.5	0.5
実施例B14	0.6	0.4
実施例B15	0.7	0.3
比較例B1	1.0	-

(CF₃SO₂)₂単独を使用した場合(比較例B1)には、その酸化安定性が低いために放電容量を得られないが、LiN(CF₃SO₂)₂とLiBF₄との双方を使用することにより、大きな放電容量を得られることがわかる。この場合、LiN(CF₃SO₂)₂とLiBF₄のモル比を60:40以下とすることが好ましく、特に10:90～40:60とすることが好ましいことがわかる。

【0075】実施例B16

30 非水電解液の電解質として、LiN(CF₃SO₂)₂ 0.3 mol/lとLiClO₄ 0.7 mol/lとを使用する以外は実施例B1を繰り返し、円筒型非水電解液電池を作製した。

【0076】この電池の保存特性とサイクル特性を上記と同様にして求めた。この結果を表9に示す。

【0077】

【表9】

【0074】図3の結果から、電解質として、LiN

17

18

	電解質濃度(mol/l)	負極	60°C保存後	100サイクル
	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	LiClO ₄	材料	放電容量
			維持率(%)	放電容量
実施例B16	0.3	0.7	*1	87.0
比較例A8	-	1.0	*1	87.0
				91.5
				91.9

(注) *1 難黒鉛化炭素材料

【0078】表9の結果から、LiN(CF₃SO₂)₂は、LiClO₄の特性を低下させずに併用することが可能であることがわかる。

【0079】実施例B17～B20、比較例B1

非水電解液中の電解質の濃度を表10のようにする以外は実施例B1を繰り返し、円筒型非水電解液電池を作製した。そして、これらの電池に対して、20°C、1Aの定電流定電圧充電を上限電圧4.2Vまで行い、次に500mAの定電流放電を終止電圧2.5Vまで行い、このときの放電容量を求めた。この結果を図4に示す。なお、図4には、実施例B16の初期放電容量も併せて示した。

【0080】

【表10】

	電解質濃度(mol/l)	
	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	LiClO ₄
実施例B17	0.1	0.9
実施例B18	0.5	0.5
実施例B19	0.6	0.4
実施例B20	0.7	0.3
比較例B1	1.0	-

30

【0081】図4の結果から、電解質として、LiN*

	電解質濃度(mol/l)	負極	60°C保存後	100サイクル
	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	LiAsF ₆	材料	放電容量
			維持率(%)	放電容量
実施例B21	0.3	0.7	*1	87.6
比較例A7	-	1.0	*1	87.0
				91.2
				91.9

(注) *1 難黒鉛化炭素材料

【0085】表11の結果から、LiN(CF₃SO₂)₂

は、LiAsF₆の特性を低下させずに併用することが可能であることがわかる。

【0086】実施例B22～B25、比較例B1

非水電解液中の電解質の濃度を表12のようにする以外は実施例B1を繰り返し、円筒型非水電解液電池を作製した。そして、これらの電池に対して、20°C、1Aの定電流定電圧充電を上限電圧4.2Vまで行い、次に500mAの定電流放電を終止電圧2.5Vまで行い、このときの放電容量を求めた。この結果を図5に示す。なお、図5には、実施例B21の初期放電容量も併せて示

した。

【0087】

【表12】

50

電解質濃度(mol/l)		
	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	LiAsF ₆
実施例B22	0.1	0.9
実施例B23	0.5	0.5
実施例B24	0.6	0.4
実施例B25	0.7	0.3
比較例B1	1.0	-

【0088】図5の結果から、電解質として、LiN(CF₃SO₂)₂単独を使用した場合(比較例B1)には、その酸化安定性が低いために放電容量を得られないが、LiN(CF₃SO₂)₂とLiAsF₆との双方を使用することにより、大きな放電容量を得られることがわかる。この場合、LiN(CF₃SO₂)₂とLiAsF₆のモル比を60:40以下とすることが好ましいことがわかる。

【0089】実施例C1

非水電解液の電解質として、LiCF₃SO₂ 0.3mol*

10 * 1/1とLiPF₆ 0.7mol 1/1とを使用する以外は実施例A1を繰り返し、円筒型非水電解液電池を作製した。

【0090】この電池の保存特性とサイクル特性を上記と同様にして求めた。この結果を表13に示す。

【0091】実施例C2

非水電解液の溶媒として、炭酸エチレン(EC)50容量%と炭酸ジエチル50容量%との混合溶媒を使用し、電解質としてLiCF₃SO₂ 0.3mol/1とLiPF₆ 0.7mol/1とを使用し、負極の構成材料として、難黒鉛化炭素材料に代えてグラファイト(ロンザ社製、KS-75: (002)面の面間隔=0.3358nm)を使用した以外は実施例C1を繰り返し、円筒型非水電解液電池を作製した。

【0092】この電池の保存特性とサイクル特性を上記と同様にして求めた。この結果を表13に示す。

【0093】

【表13】

	電解質濃度(mol/l)		負極 材料	60°C保存後 放電容量	100サイクル 維持率(%)
	LiCF ₃ SO ₂	LiPF ₆		放電容量	維持率(%)
実施例C1	0.3	0.7	*1	92.0	94.0
比較例A1	-	1.0	*1	87.0	93.5
実施例C2	0.3	0.7	*2	92.2	91.6
比較例A3	-	1.0	*2	88.4	90.6

(注) *1 難黒鉛化炭素材料

*2 グラファイト

【0094】表13の結果から、電解質として、LiCF₃SO₂とLiPF₆との双方を使用することにより、LiPF₆単独を使用した場合に比して保存特性もサイクル特性も向上することがわかる。

【0095】実施例C3～C7、比較例A1
非水電解液中の電解質の濃度を表14のようにする以外は実施例C1を繰り返し、円筒型非水電解液電池を作製した。そして、これらの電池に対して、20°C、1Aの定電流定電圧充電を上限電圧4.2Vまで行い、次に500mAの定電流放電を終止電圧2.5Vまで行い、このときの放電容量を求めた。この結果を図6に示す。なお、図6には、実施例C8の初期放電容量も併せて示した。

【0096】

【表14】

	電解質濃度(mol/l)	
	LiCF ₃ SO ₂	LiPF ₆
実施例C3	0.1	0.9
実施例C4	0.5	0.5
実施例C5	0.6	0.4
実施例C6	0.7	0.3
実施例C7	0.8	0.2
比較例A1	1.0	-

【0097】図6の結果から、電解質として、LiCF₃SO₂単独を使用した場合(比較例C1には、その酸化安定性が低いために放電容量を得られないが、LiCF₃SO₂とLiPF₆との双方を使用することにより、大きな放電容量を得られることがわかる。この場合、LiCF₃SO₂とLiPF₆のモル比を70:30～10:90をすることが好ましく、特に50:50～10:90とすることが好ましいことがわかる。

【0098】実施例C8

50 非水電解液の電解質として、LiCF₃SO₂ 0.3mol

21

1/1とLiBF₄ 0.7mol/lとを使用する以外は実施例C1を繰り返し、円筒型非水電解液電池を作製した。

【0099】この電池の保存特性とサイクル特性を上記*

	電解質濃度(mol/l)		負極	60°C保存後	100サイクル
	LiCF ₃ SO ₃	LiBF ₄	材料	放電容量	放電容量
				維持率(%)	維持率(%)
実施例C8	0.3	0.7	*1	92.1	93.7
比較例A5	-	1.0	*1	89.0	91.2

(注) *1 難黒鉛化炭素材料

【0101】表15の結果から、電解質として、LiCF₃SO₃とLiBF₄との双方を使用することにより、LiBF₄单独を使用した場合に比して保存特性もサイクル特性も向上することがわかる。

【0102】実施例C9～C13、比較例C1
非水電解液中の電解質の濃度を表16のようにする以外は実施例C1を繰り返し、円筒型非水電解液電池を作製した。そして、これらの電池に対して、20°C、1Aの定電流定電圧充電を上限電圧4.2Vまで行い、次に500mAの定電流放電を終止電圧2.5Vまで行い、このときの放電容量を求めた。この結果を図7に示す。なお、図7には、実施例C8の初期放電容量も併せて示した。

【0103】

【表16】

	電解質濃度(mol/l)	
	LiN(CF ₃ SO ₃) ₂	LiBF ₄
実施例C9	0.1	0.9
実施例C10	0.4	0.6
実施例C11	0.5	0.5
実施例C12	0.6	0.4
実施例C13	0.7	0.3
比較例C1	1.0	-

【0104】図7の結果から、電解質として、LiCF₃※

	電解質濃度(mol/l)		負極	60°C保存後	100サイクル
	LiCF ₃ SO ₃	LiClO ₄	材料	放電容量	放電容量
				維持率(%)	維持率(%)
実施例C14	0.3	0.7	*1	87.1	91.4
比較例A8	-	1.0	*1	86.0	91.1

(注) *1 難黒鉛化炭素材料

【0108】表17の結果から、LiCF₃SO₃は、LiClO₄の特性を低下させずに併用することが可能であることがわかる。

【0109】実施例C15～C18、比較例C1

*と同様にして求めた。この結果を表15に示す。

【0100】

【表15】

22

※₃ SO₃単独を使用した場合（比較例C1）には、その酸化安定性が低いために放電容量を得られないが、LiCF₃SO₃とLiBF₄との双方を使用することにより、大きな放電容量を得られることがわかる。この場合、LiCF₃SO₃とLiBF₄のモル比を60:40～10:90以下とすることが好ましく、特に40:60～10:90とすることが好ましいことがわかる。

20 【0105】実施例C14

非水電解液の電解質として、LiCF₃SO₃ 0.3mol/lとLiClO₄ 0.7mol/lとを使用する以外は実施例C1を繰り返し、円筒型非水電解液電池を作製した。

【0106】この電池の保存特性とサイクル特性を上記と同じにして求めた。この結果を表17に示す。

【0107】

【表17】

30

非水電解液中の電解質の濃度を表18のようにする以外は実施例B1を繰り返し、円筒型非水電解液電池を作製した。そして、これらの電池に対して、20°C、1Aの定電流定電圧充電を上限電圧4.2Vまで行い、次に5

50 定電流定電圧充電を上限電圧4.2Vまで行い、次に5

(13)

23
0.0 mAの定電流放電を終止電圧2.5 Vまで行い、このときの放電容量を求めた。この結果を図8に示す。なお、図8には、実施例C14の初期放電容量も併せて示した。

【0110】
【表18】

	電解質濃度(mol/l)	
	LiCF ₃ SO ₃	LiClO ₄
実施例C15	0.1	0.9
実施例C16	0.5	0.5
実施例C17	0.6	0.4
実施例C18	0.7	0.3
比較例C1	1.0	-

【0111】図8の結果から、電解質として、LiCF₃*

	電解質濃度(mol/l)	負極	60°C 保存後	100サイクル
	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	LiAsF ₆	材料	放電容量 維持率(%)
実施例C19	0.3	0.7	*1	87.7 92.2
比較例A7	-	1.0	*1	87.0 91.9

(注) *1 難黒鉛化炭素材料

【0115】表19の結果から、LiCF₃SO₃は、LiAsF₆の特性を低下させずに併用することが可能であることがわかる。

【0116】実施例C20～C23、比較例C1是非水電解液中の電解質の濃度を表20のようにする以外は実施例C1を繰り返し、円筒型非水電解液電池を作製した。そして、これらの電池に対して、20°C、1Aの定電流充電を上限電圧4.2 Vまで行い、次に500 mAの定電流放電を終止電圧2.5 Vまで行い、このときの放電容量を求めた。この結果を図9に示す。なお、図9には、実施例C19の初期放電容量も併せて示した。

【0117】
【表20】

	電解質濃度(mol/l)	
	LiCF ₃ SO ₃	LiAsF ₆
実施例C20	0.1	0.9
実施例C21	0.5	0.5
実施例C22	0.6	0.4
実施例C23	0.7	0.3
比較例C1	1.0	-

【0118】図9の結果から、電解質として、LiCF₃SO₃単独を使用した場合（比較例C1）には、その酸化安定性が低いために放電容量を得られないが、LiClO₄併用した場合、電解液中のLiCF₃SO₃濃度と電池の初期放電容量との関係図である。

*3 SO₃単独を使用した開平8-335465

化安定性が低いためにか、LiCF₃SO₃とLiClO₄（2:1）には、その酸化安定性が低いために、大きな放電容量を得られないが、LiClO₄併用することによると、放電容量が得られることがある。この場合、LiClO₄とLiCF₃SO₃のモル比を60:4以下とすることが好ましいことか。

【0119】実施例C19

非水電解液の電解質として、LiCF₃SO₃とLiAsF₆のモル比を60:4外は実施例C1を繰り返し、円筒型非水電解液電池を作製した。

【0113】この電池の保存特性とサイクル特性を同様にして求めた。この結果を表19に示す。

【0114】
【表19】

F₃SO₃とLiAsF₆との双方を使用することにより、大きな放電容量を得られることがわかる。この場合、LiCF₃SO₃とLiAsF₆のモル比を60:4以下とすることが好ましいことがわかる。

【0119】

【発明の効果】本発明の非水電解液電池によれば、電解質としてLiCl(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂又はLiCF₃SO₃と、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄又はLiAsF₆とを併用するので、電池の保存安定性やサイクル特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例及び比較例の電池の断面図である。

【図2】電解質としてLiN(CF₃SO₂)₂とLiPF₆とを併用した場合の、電解液中のLiN(CF₃SO₂)₂濃度と電池の初期放電容量との関係図である。

【図3】電解質としてLiN(CF₃SO₂)₂とLiBF₄とを併用した場合の、電解液中のLiN(CF₃SO₂)₂濃度と電池の初期放電容量との関係図である。

【図4】電解質としてLiN(CF₃SO₂)₂とLiClO₄とを併用した場合の、電解液中のLiN(CF₃SO₂)₂濃度と電池の初期放電容量との関係図である。

【図5】電解質としてLiN(CF₃SO₂)₂とLiAsF₆とを併用した場合の、電解液中のLiN(CF₃SO₂)₂濃度と電池の初期放電容量との関係図である。

【図6】電解質としてLiCF₃SO₃とLiPF₆とを併用した場合の、電解液中のLiCF₃SO₃濃度と電池

の初期放電容量との関係図である。

【図7】電解質としてLiCF₃SO₃とLiBF₄とを併用した場合の、電解液中のLiCF₃SO₃濃度と電池の初期放電容量との関係図である。

【図8】電解質としてLiCF₃SO₃とLiClO₄とを併用した場合の、電解液中のLiCF₃SO₃濃度と電池の初期放電容量との関係図である。

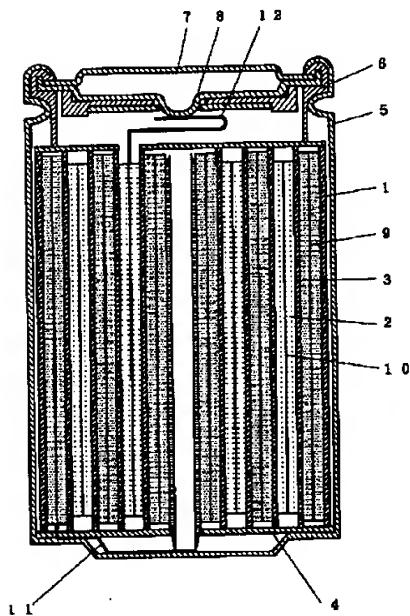
【図9】電解質としてLiCF₃SO₃とLiAsF₆と

を併用した場合の、電解液中のLiCF₃SO₃濃度と電池の初期放電容量との関係図である。

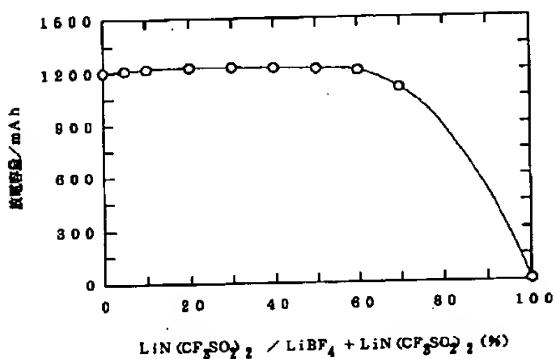
【符号の説明】

- 1…負極 2…正極 3…セパレータ 4…絶縁板 5…電池缶 6…絶縁封口ガスケット 7…電池蓋 8…電流遮断用薄板 9…負極集電体 10…正極集電体
11…負極リード 12…正極リード

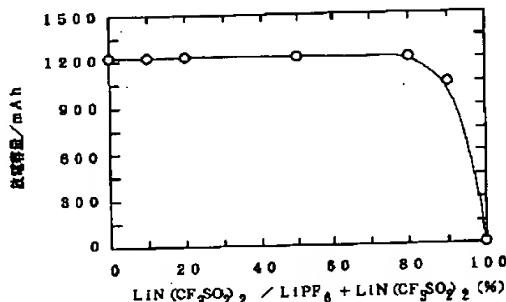
【図1】



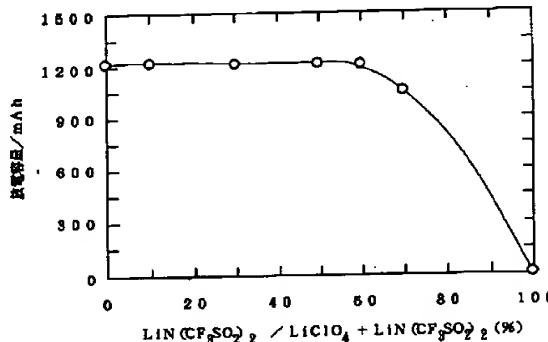
【図3】



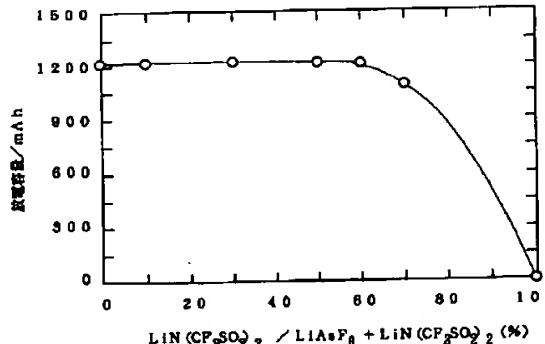
【図2】



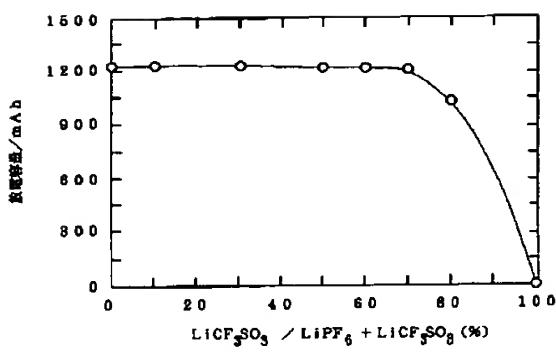
【図4】



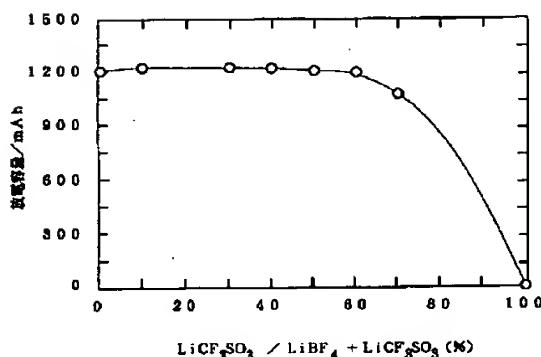
【図5】



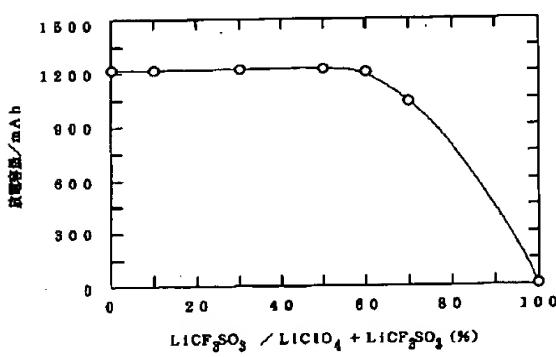
【図6】



【図7】



【図8】



【図9】

